

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 00 479 A 1**

⑥1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 29/17**  
C 07 C 41/20  
// C 07 C 33/042,  
33/044, 43/178, 11/24,  
47/02, 49/04, B 01 J  
23/44, 23/42, 21/18

②1 Aktenzeichen: 195 00 479.5  
②2 Anmeldetag: 10. 1. 95  
④3 Offenlegungstag: 13. 7. 95

DE 195 00 479 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
10.01.94 US 179466

⑦1 Anmelder:  
Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa., US

⑦4 Vertreter:  
Schwabe, H., Dipl.-Ing.; Sandmair, K., Dipl.-Chem.  
Dr.jur. Dr.rer.nat.; Marx, L., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 81677 München

⑦2 Erfinder:  
Vedage, Gamini Ananda, Bethlehem, Pa., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Hydrierung von Acetylenverbindungen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren für die Hydrierung von durch Kondensation von Ketonen oder Aldehyden mit Acetylen hergestellten Acetylenverbindungen, bei dem die Acetylenverbindungen in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators unter Hydrierungsbedingungen mit Wasserstoff in Kontakt gebracht werden. Die Verbesserung besteht darin, daß ein neuartiges Co-Katalysatorsystem zum Hydrieren der Acetylenverbindungen zu Paraffinen verwendet wird. Der Co-Katalysator wandelt die hemmende Verunreinigung in der Beschickung in eine nichthemmende Spezies um und enthält Palladium und Platin, typischerweise in einem Verhältnis von 1 bis 40 Gewichtsteilen Palladium pro Gewichtsteil Platin.

DE 195 00 479 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNESDRUCKEREI 05. 95 508 028/283

9/29

## Gebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren für die Hydrierung von Acetylenverbindungen zu ihren Paraffingegenständen.

## Hintergrund der Erfindung

Palladium auf einer Unterlage aus Kohlenstoff oder Aluminiumoxid wird typischerweise für die Hydrierung von Acetylenverbindungen zu den entsprechenden Paraffinverbindungen verwendet. Weil jedoch in einer Acetylenbeschickung, die durch die Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Acetylen hergestellt wird, Verunreinigungen vorhanden sind, werden die Acetylenverbindungen typischerweise nicht vollständig hydriert. Die Verunreinigungen in der Beschickung blockieren oft die Hydrierung der Olefin/Paraffinbindung, gestatten jedoch die Hydrierung der Acetylen/Olefinbindung. Beispielhafte Patente und Veröffentlichungen, die die Hydrierung von Acetylenverbindungen aufzeigen, sind folgende:

US-A-4,404,124 offenbart ein Verfahren für die Hydrierung von Acetylen, das in Mischung mit Ethylen vorliegt. Wenn für die Produktion von Polyethylen Ethylen von Polymerqualität hergestellt wird, wird der Acetylengehalt bevorzugt auf ein Niveau von weniger als 5 ppm verringert. Das Patent offenbart die Verwendung eines Co-Katalysators aus Palladium und Silber, wobei das Palladium etwa 0,01 bis 0,25 Gew.-% des Katalysators ausmacht. Der Katalysator befindet sich auf einer Aluminiumoxidunterlage, und das Palladium ist an der Oberfläche dieser Unterlage konzentriert.

US-A-4,831,200 offenbart ein Verfahren für die selektive Hydrierung von Alkyne und einer alkenreichen Kohlenwasserstoffbeschickung unter Verwendung eines Katalysators auf Palladiumbasis. In dem Teil, in dem der Stand der Technik — US-A-4,493,906 — gewürdigt wird, offenbart das Patent die Verwendung von Kupfer auf einer  $\gamma$ -Aluminiumoxidunterlage. Metalle der Gruppe VIIIB, und davon bevorzugt Palladium, sind der am häufigsten verwendete Katalysator. Die Patentinhaber berichten, daß bei der Verwendung von Palladium als Katalysator zwei Probleme auftreten, nämlich das der Hydrierung von 1,3-Butadien in der Kohlenwasserstoffbeschickung und eine verringerte Lebensdauer des Katalysators. Die sequentielle Hydrierung zuerst über Palladium und dann über Kupfer ist effektiv, wenn es darum geht, die Lebensdauer des Katalysators zu verlängern und die Hydrierung von Butadien zu minimieren.

US-A-2,359,759 offenbart ein Verfahren für die Reinigung von mit Acetylenverbindungen kontaminierten Olefinzusammensetzungen, wobei eine Vielzahl von Hydrierungskatalysatoren verwendet wird. Die Patentinhaber berichten, daß Platin, Cobalt, reduziertes Nickel usw. eingesetzt werden, um die Reaktion zwischen Wasserstoff und Acetylennebenprodukten zu hemmen, aber reduziertes Nickel und andere Metalle sind für die Durchführung der Hydrierung geeigneter als Nickel allein. Ein gemischter Katalysator, der fein zerteiltes Nickel und ein oder mehrere aus der aus Eisen, Kupfer, Zink und Cobalt bestehenden Gruppe ausgewählte Metalle umfaßt, entwickelt angeblich eine ausgezeichnete Aktivität während der Lebensdauer des Katalysators.

US-A-3,098,882 offenbart ein Verfahren für die Hydrierung von Acetylen in Mischung mit Olefinverbindungen unter Verwendung eines mit Chrom imprägnierten Palladiumkatalysators. Wenn sich der Katalysator auf einer Aluminiumoxidunterlage befindet, verringert sich die Aktivität des Palladiums und der Katalysator wird gegen Vergiftung und Desaktivierung stabilisiert.

US-A-4,367,353 offenbart ein Verfahren für die selektive Hydrierung von Ethylen zu Kohlenwasserstoffen unter Verwendung eines kupferhaltigen Katalysators mit einem Metall der Gruppe VIII oder eines Katalysators mit Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram.

US-A-4,228,312 offenbart ein Verfahren für die Hydrierung von aromatischen und acetylenischen Verbindungen unter Verwendung eines Katalysators, der ein Lithiummetall enthält, das mit einem Komplex aus Rhodiumhalogenid und olefinischen Kohlenwasserstoffliganden gekoppelt ist. In dem Teil der Patentschrift, in dem der Stand der Technik gewürdigt wird, wird ein Verfahren für die Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie z. B. Benzol beschrieben, bei dem man einen Katalysator aus Rhodium und Siliciumdioxid sowie Metalle der Gruppe VIII einschließlich Rhodium, Ruthenium, Platin und Palladium sowie gemischte Katalysatoren aus Platin/Ruthenium, Rhodium-Ruthenium, Platin-Palladium, Palladium und Rhodium sowie Platin und Rhodium verwendet.

## Zusammenfassung der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren für die Hydrierung von durch Kondensation von Ketonen oder Aldehyden mit Acetylen hergestellten Acetylenverbindungen, bei dem die Acetylenverbindungen in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators unter Hydrierungsbedingungen mit Wasserstoff in Kontakt gebracht werden. Die Verbesserung besteht darin, daß ein neuartiges Co-Katalysatorsystem zum Hydrieren der Acetylenverbindungen zu Paraffinen verwendet wird. Der Co-Katalysator wandelt die hemmende Verunreinigung in der Beschickung in eine nichthemmende Spezies um und enthält Palladium und Platin, typischerweise in einem Verhältnis von 1 bis 40 Gewichtsteilen Palladium pro Gewichtsteil Platin.

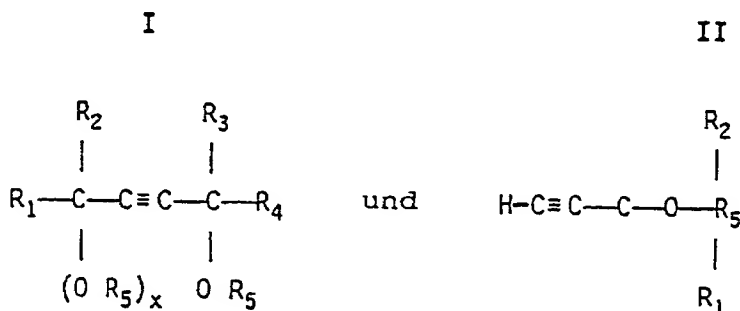
Das erfindungsgemäße Verfahren bietet mehrere Vorteile, darunter die Fähigkeit, eine im wesentlichen vollständige Hydrierung der durch die Reaktion eines Ketons oder Aldehyds mit Acetylen hergestellten und mit für Palladium giftigen Verunreinigungen kontaminierten Acetylenverbindung durchzuführen,

die Fähigkeit, Acetylenverbindungen mit ausgezeichneten Reaktionsgeschwindigkeiten zu hydrieren, sowie die Fähigkeit, das Katalysatorsystem über einen längeren Zeitraum zu nutzen, ohne daß es zu einer wesentlichen Desaktivierung kommt.

### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Acetylenverbindungen werden typischerweise durch die Reaktion aliphatischer Ketone und Aldehyde mit Acetylen in Gegenwart von Kaliumhydroxid hergestellt. Die dabei entstehenden Verbindungen tragen Hydroxylgruppen; es können zahlreiche Alkohole und Glykole hergestellt werden. Repräsentative Aldehyde, die zur Herstellung von Acetylenverbindungen mit Acetylen umgesetzt werden können, umfassen die C<sub>2-8</sub> aliphatischen Ketone und die C<sub>2-8</sub> aliphatischen Aldehyde. Zu den Beispielen für diese Ketone gehören Aceton, 2-Propanon und Methylisobutylketon. Für die Herstellung von Acetylenverbindungen geeignete Aldehyde umfassen Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd etc. Weitere Beispiele für Acetylenverbindungen, die sich für die Hydrierung eignen, sind in US-A-3,268,593, 2,985,689, 3,257,465 und 2,997,477 beschrieben, deren Offenbarungen hiermit in diese Anmeldung einbezogen werden.

Nachstehend sind repräsentative Klassen von Glykolen und Alkoholen aufgeführt, die durch die Reaktion von Ketonen mit Acetylen hergestellt werden und sich unter Verwendung des vorstehenden Katalysatorsystems vollständig hydrieren lassen.



Darin sind R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff, R<sub>5</sub> ist Wasserstoff oder Alkylenoxid mit einer endständigen Hydroxylgruppe oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und x ist 0 oder 1, vorzugsweise 1.

Zu den Beispielen für Acetylenglykole gehören 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol, 4,7-Dimethyl-5-decyn-4,7-diol, 2,3,6,7-Tetramethyl-4-octyn-3,6-diol, 3,6-Diethyl-4-octyn-3,6-diol, 2,5-Dicyclopropyl-3-hexyn-2,5-diol, 3,6-Dimethyl-4-octyn-3,6-diol, 2,5-Diphenyl-3-hexyn-2,5-diol, 2,5-Dimethyl-3-hexyn-2,5-diol, 5,8-Dimethyl-6-dodecyn-5,8-diol.

Beispiele für acetylenische Alkohole sind unter anderem 3-Methyl-1-butyln-3-ol, 3-Methyl-1-pentyln-3-ol, 3,5-Dimethyl-1-hexyn-3-ol, 3-Ethyl-5-methyl-1-heptyn-3-ol, 3-Methyl-1-nonyn-3-ol, 3-Ethyl-1-nonyn-3-ol und Ethynylcyclohexanol.

Ethoxylierte Derivate der vorstehenden acetylenischen Glykole und acetylenischen Alkohole weisen typischerweise 1 bis 30 Ethylenoxeinheiten auf; vorzugsweise ist die Summe der R<sub>5</sub>-Einheiten 2 bis 10. Solche Derivate finden in Tinte und Beschichtungsformulierungen Anwendung.

Die Katalysatorzusammensetzung, die die Grundlage für die Verfahrensverbesserung bildet, ist ein Co-Katalysator aus Palladium und Platin, in dem das Palladium in einem Verhältnis von 1 bis 40 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil Platin vorhanden ist. Diese Metalle befinden sich typischerweise auf einer Unterlage, z. B. einem feuerfesten Oxid, Kohlenstoff oder Aluminiumoxid, wobei der Gewichtsprozentsatz der Metallkomponente bezogen auf das Gewicht der Metallkomponente und der Unterlage von etwa 0,1 bis 10% reicht. Der Katalysator wird im Hydrierungsverfahren in herkömmlichen Mengen verwendet, z. B. 0,2 bis 5 Gew.-% der als Beschickung in das Hydrierungsverfahren eingeleiteten Acetylenverbindung.

Obwohl sich die Erfinder nicht durch die Theorie einschränken lassen wollen, nehmen sie an, daß das Platin die Funktion hat, jede mit der Beschickung zugeführte Verunreinigung zu zerstören oder zu reduzieren. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um ein Keton oder ein Ketonkondensat, das sich offensichtlich an den Pd/C-Katalysator bindet und nicht reduziert wird. Das Phänomen der kompetitiven Adsorption hemmt die Fähigkeit des Pd/C-Katalysators zur Hydrierung von Methylpentynol (MP) erst zum Zwischenprodukt Methylpentenol (MPE) und dann zu seinem gesättigten Gegenstück Methylpentanol (MPS) sowie die Hydrierung von Dihydroxydimethylhexyn (DH) erst zum Zwischenprodukt Dihydroxydimethylhexen (DME) und dann zu seinem gesättigten Gegenstück Dihydroxydimethylhexan (DHS), während MP oder MPE (oder DH zu DHE) möglich ist. Die reduzierte Verunreinigung, vermutlich ein Alkohol, tritt nicht in Wettbewerb um die Pd/C-Stellen; daher kann die Reduktion von MPE zu MPS (oder DHE zu DHS) ohne Unterbrechung ablaufen.

Der herkömmliche Katalysator für die Hydrierung von Acetylenen ist Palladium auf einer Unterlage aus entweder Kohlenstoff oder Aluminiumoxid. Die Funktion des Palladiums besteht darin, die Acetylenbindung zur Bildung der Olefinbindung zu hydrieren und die Olefinbindung anschließend zur Einzelkohlenstoffbindung zu hydrieren. Palladium ist ein aktiver Katalysator und in Abwesenheit von Katalysatorgiften wie z. B. Kondensaten von Ketonen usw. wirksam für die Hydrierung sowohl der Acetylenbindung zum Olefin und der Olefinbindung zu einzelnen gebundenen Kohlenstoffatomen. Das vorstehend beschriebene Problem im Zusammenhang

mit der Hydrierung von Acetylenverbindungen besteht darin, daß Verunreinigungen in den Acetylenverbindungen zurückbleiben und dazu neigen, den Palladiumkatalysator zu deaktivieren.

Die Bedingungen für die Hydrierung der Acetylenverbindung sind wie folgt: Die Hydrierung wird in einem gerührten Reaktorgefäß bei einer Temperatur im Bereich von etwa 50 bis 150°C und etwa 50 bis 500 psig durchgeführt.

Folgende Beispiele sollen die verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung veranschaulichen, ihren Rahmen jedoch nicht einschränken.

#### Vergleichsbeispiel 1

#### Allgemeines Verfahren

Die Beispiele 1 bis 4 wurden in einem Autoklaven-Chargenreaktor durchgeführt. Ein 1 l-Autoklav wurde mit 400 g einer Acetylenverbindung beschickt. Dazu gab man vorher festgelegte Katalysatoren und Katalysator-mengen, versiegelte den Autoklaven und spülte erst mit Stickstoff und dann mit Wasserstoff. Der Autoklav wurde dann mit Wasserstoff auf 100 psi unter Druck gesetzt und auf eine vorher festgelegte Temperatur erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde der Autoklavendruck durch Zugabe von Wasserstoff aus einem Ballasttank aufrechterhalten. Als die Reaktion abgeschlossen war, wurde der Autoklav abgekühlt. Die Reaktionsprodukte wurden durch Gaschromatographie analysiert. Der Prozentsatz jeder Verbindung ist in Flächenprozent ausgedrückt.

#### Hydrierung von Acetylenverbindungen unter Verwendung von Palladium auf Kohlenstoff

400 g 3-Methyl-pent-yn-3-ol (MP) wurden bei 100°C und 100 psi Wasserstoffdruck in Gegenwart von 3,2 g 5%igem Pd/C-Katalysator hydriert. Der Katalysator wurde durch Zugabe von 8 g einer 10%igen Natriumbicarbonatlösung basisch modifiziert. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, hörte die Hydrierung auf, nachdem ungefähr das erste Moläquivalent an Wasserstoff verbraucht worden war. Die Reaktionstemperatur wurde weitere 30 Minuten von 100°C auf 160°C erhöht, ohne daß weiterer Wasserstoffverbrauch zu beobachten war. Tabelle 1 zeigt die Bedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 1

#### Hydrierung von MP

Temperatur 100—160°C, 100 psi Wasserstoffdruck, 5%iger Pd/C-Katalysator<sup>a</sup> und NaHCO<sub>3</sub>

Beschickung	MP	MPE <sup>b</sup>	MPS	Unbekannt	
				Niedrig <sup>d</sup>	Hoch <sup>c</sup>
Beschickung MP <sup>e</sup>	99,2	0	0	0,8	0
Hydriertes					
Reaktionsprodukt <sup>f</sup>	0	82,0	2,70	1,60	13,70

<sup>a</sup> Im Handel erhältliches 5%iges Pd auf einem Kohlenstoffkatalysator

<sup>b</sup> 3-Methylpen-en-3-ol

<sup>c</sup> Alle unbekannten Verunreinigungen und Nebenprodukte, die nach MPS in der GC-Analyse ermittelt wurden.

<sup>d</sup> Alle unbekannten Verunreinigungen und Nebenprodukte, die vor MPS in der GC-Analyse ermittelt wurden.

<sup>e</sup> MP wurde durch die Kondensation von Methyl-ethylketon mit Acetylen und anschließender Destillation hergestellt.

<sup>f</sup> 45 min bei 100°C und 30 min bei 160°C

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, war es schwierig, die Hydrierung von 3-Methyl-pent-yn-3-ol (MP) bis zu seinem gesättigten Gegenstück 3-Methyl-pentan-3-ol (MPS) unter Verwendung von Pd/C als Katalysator zu Ende zu führen. Nachdem etwa 1 Moläquivalent Wasserstoff verbraucht war, stoppte die

Reaktion. Eine Erhöhung der Temperatur auf 160°C nach 45 Minuten Reaktion ergab keinen weiteren Wasserstoffverbrauch. Daraus schloß man, daß der Katalysator selbst bei höheren Temperaturen ineffektiv für die Reduktion des Olefins, 3-Methyl-pent-en-3-ol (MPE) war, das bei der Hydrierung des 3-Methyl-pent-yn-3-ols erzeugt worden war.

### Beispiel 2

#### Hydrierung von MPE

400 g 3-Methyl-pent-yn-3-ol (MP) wurden bei 100°C und 100 psi Wasserstoffdruck in Gegenwart von 3,2 g eines 5%igen Pd/C-Katalysators hydriert. Der Katalysator wurde durch Zugabe von 8 g einer 10%igen Natriumbicarbonatlösung basisch modifiziert. Eine ähnlich wie in Beispiel 1 erhaltene Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und eine Probe für die Analyse entnommen. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, hörte bei dem mit MPS-2 bezeichneten Durchlauf die Hydrierung auf, nachdem etwa 1 Moläquivalent Wasserstoff verbraucht worden war.

Der verbleibenden Mischung des mit MPS-2 bezeichneten Durchlaufs, die den Pd/C-Katalysator enthielt, setzte man 0,1 g Pt/C-Katalysator zu und erhitzte die Reaktionsmischung erneut auf 80°C. Ein Gesamtdruck von 100 psi wurde aufrechterhalten. Die Hydrierung des MPEs begann sofort und war in 20 Minuten abgeschlossen. Dieser Durchlauf wurde mit MPS-3 bezeichnet. Die Bedingungen und Analyse dieser Probe sind in Tabelle 2 nach Beispiel 3 aufgeführt.

### Beispiel 3

#### Betrachtung der Katalysatorlebensdauer

Um die Lebensdauer des Katalysators zu untersuchen, wurde der in Durchlauf MPS-3 von Beispiel 2 verwendete gemischte Pd/Pt-Katalysator aus dem Reaktionsprodukt von Beispiel 2 zurückgewonnen und das Verfahren von Beispiel 2 mit einer neuen Beschickung für weitere drei Chargen (400 g  $\times$  3) wiederholt, um 1,6 kg MPS aus MP herzustellen. Diese Durchläufe wurden mit MPS-4, MPS-5 und MPS-6 bezeichnet. Der MPS-7 bezeichnete Durchlauf wurde gemäß dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 2 durchgeführt mit dem Unterschied, daß der Katalysator Platin auf Kohlenstoff war. Die Bedingungen und Analyse dieser Produkte für Beispiel 2 sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Alle Katalysatorgewichte sind auf Trockenbasis aufgeführt.

Tabelle 2

Hydrierung von MP bei 100 psi Wasserstoffdruck

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Beschickung/ Produkt	Katalysator	Reaktionszeit (min)	Unbekannt				
			MP	MPE <sup>b</sup>	MPS	Niedrig <sup>d</sup>	Hoch <sup>c</sup>
Beschickung MP <sup>e</sup>			99,2	0,0	0,0	0,8	0,0
Durchlauf MPS-2	3,2 g 5Xiges Pd/C <sup>a</sup> + 8 g 10Xiges Natrium- bicarbonat	45 min bei 80°C + 30 min bei 160°C	0,2	90,1	4,9	0,7	4,1
MPS-3	Katalysator MPS-2 + 0,1 g 5Xiges Pt/C <sup>a</sup>	20 min bei 80°C	0,0	0,0	94,8	0,9	4,3
MPS-4	Katalysator MPS 2	45 min bei 80°C	0,8	2,4	92,5	0,7	3,6
MPS-5	Katalysator MPS 3	40 min bei 80°C	0,7	7,0	88,6	0,4	3,3
MPS-6	Katalysator MPS 4	40 min bei 80°C	0,5	0,2	93,5	1,0	4,8
MPS-7	0,1 g 5Xiges Pt/C <sup>a</sup> Katalysator	60 min bei 100°C	kein Wasserstoffverbrauch				

- a im Handel erhältlicher Katalysator
- b wie in Tabelle 1
- c wie in Tabelle 1
- d wie in Tabelle 1
- e wie in Tabelle 1

Die Ergebnisse zeigen, daß der aus Pd/C als Katalysator bestehende Durchlauf ineffektiv war. Durch die Kombination mit Pt/C in den Durchläufen MPS-3 bis MPS-6 erhielt man jedoch eine ausgezeichnete Umwandlung zu MPS. Der Durchlauf MPS-7, bei dem Pt/C als einziger Katalysator verwendet wurde, war ineffektiv für die Hydrierung des Methyl-pent-yn-ols zu seinem Olefin und den gesättigten Gegenständen. Diese Daten zeigen die synergistische Wirkung von Pd und Pt.

55

#### Beispiel 4

Wirkung von Katalysator, Temperatur und Druck

Das allgemeine Verfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß die Katalysatormenge, die Temperatur und der Druck variiert wurden, um die Auswirkungen von Temperatur, Druck und Katalysatorbeschickung zu zeigen. Tabelle 3 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

65

Tabelle 3

Hydrierung von MP mit einer physikalischen Mischung von Pd/Pt Katalysator

Hydrierung von 125 g MP in einem 300 cc Autoklavenchargenreaktor unter Verwendung einer physikalischen Mischung von 5%igem Pd/C<sup>a</sup> und 5%igem Pt/C<sup>a</sup> (Pd : Pt = 10 : 1) und 2,5 g 10%iger Natriumbicarbonatlösung

Durchlauf	Reaktionszeit	Unbekannt				
		MP	MPE <sup>b</sup>	MPS	Niedrig <sup>d</sup>	Hoch <sup>c</sup>
Beschickung MPE	-	99,2	0,0	0,0	0,8	0,0
MPS-1	155 min	0,0	0,0	94,9	0,4	4,7
MPS-2	330 min	0,0	0,0	95,0	0,5	4,5
MPS-3	130 min	0,0	0,0	93,0	0,9	6,1

- a alle Katalysatorgewichte sind auf Trockenbasis angegeben; die Katalysatoren sind im Handel erhältlich  
 b wie in Tabelle 1  
 c wie in Tabelle 1  
 d wie in Tabelle 1  
 e wie in Tabelle 1

MPS-1: 20 psi Gesamtdruck, 80°C,  
 0,45 g 5%iger Pd/C + 0,045 g 5%iger Pt/C  
 MPS-2: 20 psi Gesamtdruck, 80°C,  
 0,225 g 5%iger Pd/C + 0,023 g 5%iger Pt/C  
 MPS-3: 20 psi Gesamtdruck, 120°C,  
 0,45 g 5%iger Pd/C + 0,045 g 5%iger Pt/C

Durch die Verwendung des in den Durchläufen MPS-1 bis MPS-3 von Tabelle 3 aufgeführten Palladium/Platin-Co-Katalysators kann die Hydrierung bei geringem Reaktordruck (20 psi) und einer niedrigen Katalysatorbeschickung durchgeführt werden. Die Temperatur wirkt sich insofern aus, als bei höheren Temperaturen schnellere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen sind.

## Beispiel 5

Hydrierung von 2-5-Dihydroxy-2,5-dimethyl-hex-3-yn (DH)

Das Acetylglykol, 2-5-Dihydroxy-2,5-dimethyl-hex-3-yn (DH) wird durch die Kondensation von Aceton und Acetylen mit anschließender Destillation hergestellt. DH wurde in einem 300 cc Autoklavenreaktor zu 2,5-Dihydroxy-2,5-dimethylhexan (DHS) hydriert. Der Reaktor wurde mit 125 g DH, 1 g 5%igem Pd/C-Katalysator (auf Trockenbasis) und 0,8 g 10%iger Natriumbicarbonatlösung beschickt. Der Autoklav wurde versiegelt, erst mit Stickstoff und dann Wasserstoff gespült und dann mit Wasserstoff auf einen Gesamtdruck von 100 psig gebracht. Der Autoklav wurde dann unter Zugabe von soviel Wasserstoff aus dem Ballasttank, wie für die Aufrechterhaltung des Drucks von 100 psig erforderlich war, auf 140 bis 160°C erhitzt. Wenn die DH-Reinheit hoch (> 98 %) ist, läuft die Reaktion störungsfrei ab und vollendet die Hydrierung in etwa 150 bis 200 Minuten. Eine DHS-Reinheit von mehr als 99% ist für die meisten Anwendungen erforderlich, wobei es sich bei der Hauptverunreinigung um 2,5-Dihydroxy-2,5-dimethyl-hex-3-en (DHE) handelt. Tabelle 4 zeigt das Beispiel eines Durchlaufs mit DH von hoher Reinheit (99%) sowie eines Durchlaufs mit DH von geringer Reinheit (95%). Mit dem DH von geringer Reinheit, stoppt die Reaktion oft oder hört auf, Wasserstoff zu verbrauchen, nachdem etwa ein Moläquivalent Wasserstoff aufgebraucht ist. Die Durchläufe von Tabelle 4 zeigen, daß die Reaktion mit einer kleinen Menge 5%igem Pt/C-Katalysator zum Abschluß gebracht werden kann. Das Produkt, das keine Unge-sättigkeiten enthält, konnte durch Destillation leicht abgetrennt werden.

Tabelle 4

Hydrierung von 125 g DH in einem 300 cc Autoklavenreaktor unter Verwendung von 5%igem Pd/C-Katalysator und 0,8 g 10%iger Natriumbicarbonatlösung

Durchlauf	Temp. °C	Druck psi	DH	DHE	DHS	DHM-OL <sup>c</sup>	Verunreinigungen/ Nebenprodukte	Reaktions- zeit
Beschickung <sup>a</sup>	-	-	99,1	0	0	0	0,9	-
1. Beschickung a (1 g 5%iges Pd/C <sup>b</sup> )	140	80	0	0	98,1	0,9	1,0	180 min
2. Beschickung b	-	-	95,1	0	0	0	4,9	-
3. Beschickung b	160	100	0	61,5	22,1	8,9	7,5	Ende des Wasserstoff- verbrauchs nach 60 min.
4. Durchlauf 3 plus Zugabe von 0,1 g 5%iger Pt/C- Katalysator	160	100	0	0	82,7	11,2	6,1	60 min.

- a Durch Kondensation von Aceton mit Acetylen erzeugtes DH  
 b Alle Katalysatorgewichte sind auf Trockenbasis angegeben;  
 die Katalysatoren wurden vom Handel bezogen.  
 c 2,5-Dimethylhexan-2-ol

Die Rolle des Pt/C-Katalysators in Durchlauf 4 bestand darin, die Verunreinigung in der Beschickung, vermutlich ein Keton, das offensichtlich an den Pd/C-Katalysator gebunden war, zu zerstören oder zu reduzieren. Er wurde nicht reduziert. Offenbar verhindert dieses Phänomen der kompetitiven Adsorption, daß der Pd/C-Katalysator die Hydrierung von DHE zu DHS durchführt, während DH zu DHE (oder MP zu MPE) möglich ist. Die reduzierte Verunreinigung, wahrscheinlich ein Alkohol, tritt wohl nicht in Wettbewerb um die Pd/C-Hydrierungsstellen, und deshalb läuft die Reduktion von MPE zu MPS (oder DHE zu DHS) ohne Unterbrechung ab.

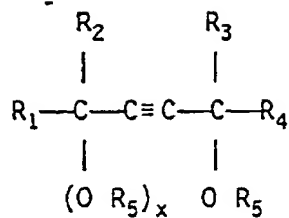
#### Patentansprüche

- Verfahren für die Hydrierung von durch Kondensation von Ketonen oder Aldehyden mit Acetylen hergestellten Acetylenverbindungen, bei dem die Acetylenverbindungen in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators unter Hydrierungsbedingungen mit Wasserstoff in Kontakt gebracht werden, wobei die Verbesserung darin besteht, daß ein Palladium und Platin enthaltendes Co-Katalysatorsystem zum Hydrieren der Acetylenverbindungen zu Paraffinen verwendet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Palladium und das Platin in einem Verhältnis von 1 bis 40 Gewichtsteilen Palladium pro Gewichtsteil Platin vorhanden sind.
- Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Acetylenverbindungen durch die Formel

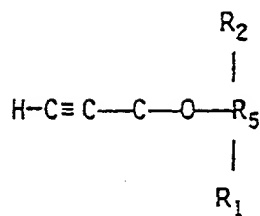


I

II



und



dargestellt werden, in denen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff sind,  $R_5$  Wasserstoff oder Alkylenoxid mit einer endständigen Hydroxylgruppe oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl ist und  $x$  0 oder 1, vorzugsweise 1, ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem  $R_1$  und  $R_2$  Methyl sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem  $R_3$  und  $R_4$  Methyl sind.

6. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem  $R_4$  Wasserstoff ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Acetylenverbindung durch die Formel I dargestellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem  $x$  1 ist.

9. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem  $R_2$  Ethylenoxid ist und die Acetylenverbindung durch die Formel I dargestellt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die Summe der  $R_5$ -Einheiten 2 bis 10 beträgt.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**